```
1/1 WPAT - ©Thomson Derwent
```

Accession Nbr:

1979-87887B [49]

Title:

Prodn. of ester of cycloaliphatic carboxylic acid - by hydrogenating aromatic acid ester on supported fixed bed catalyst

Derwent Classes:

A60 E14

Additional Words:

PLASTICISED

Patent Assignee:

(FARB) BAYER AG

Inventor(s):

HALCOUR K; LOSACKER P; WALDMANN H

Nbr of Patents:

5

Nbr of Countries:

8

Patent Number:

DE2823165 A 19791129 DW1979-49 *

EP---5737 A 19791212 DW1979-50 Ger

DSR: BE CH DE FR GB IT NL

🟝 JP54163554 A 19791226 DW1980-06

EP---5737 B 19810107 DW1981-04 Ger

DSR: BE CH DE FR GB IT NL

🖾 DE 2960 120 G 1981 0226 DW 1981-31

Priority Details:

1978DE-2823165 19780526

Citations:

DE1226567; GB1013018; US3027398 No-Citns.

IPC s:

B01J-021/04 C07C-067/30 C07C-069/74

Abstract:

DE2823165 A

Esters of aromatic carboxylic acids (I) are hydrogenated to esters of cycloaliphatic carboxylic acids, in the trickle, flood or gas phase, on a fixed bed of supported catalyst contg. Ni, Ru, Rh and/or Pd. reaction is at 70-250 degrees C, and 30-200 bars in the trickle or flood phase, or 1-10 bars in the gas phase.

The process may be (dis)continuous, and gives high space-time yields, e.g. 0.1-2 (<1) kg/litre of catalyst/hr. Sepn. of suspended catalyst, use of pyrophoric catalysts, and loss of catalyst are avoided. The catalyst has a low content of noble metal and a long life. The prods. are plasticisers for synthetics and intermediates for epoxides.

Manual Codes:

CPI: A08-P04 E10-G02A N02

Update Basic:

1979-49

Update Equivalents:

1979-50; 1980-06; 1981-04; 1981-31

Search statement

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Offenlegungsschrift

28 23 165

2

Aktenzeichen:

P 28 23 165.4

2 43 Anmeldetag:

26. 5.78

Offenlegungstag:

29.11.79

30

Unionspriorität:

32 33 31

_

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von cycloaliphatischen Carbonsäureestern

(7)

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

Ø

Erfinder:

Halcour, Kurt, Dipl.-Chem. Dr., 5090 Leverkusen;

Losacker, Paul, Dipl.-Chem. Dr., 5653 Leichlingen;

Waldmann, Helmut, Dipl.-Chem. Dr.;

Schwerdtel, Wulf, Dipl.-Chem. Dr.; 5090 Leverkusen

J. 18

Patentansprüche

5

10

- Verfahren zur katalytischen Hydrierung von aromatischen Carbonsäureestern zu den entsprechenden cycloaliphatischen Carbonsäureestern in der Riesel-, Flut- oder Gasphase, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens einen, auf Trägern aufgebrachten Katalysator aus der Reihe Nickel, Ruthenium, Rhodium oder Palladium einsetzt, den auf Trägern aufgebrachten Katalysator im Festbett anordnet und in der Riesel- oder Flutphase bei Temperaturen von 70°C bis 250°C und Drucken von 30 bar bis 200 bar bzw. 70°C bis 250°C und 1 bar bis 10 bar in der Gasphase hydriert.
 - Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Ruthenium, Rhodium, Palladium oder deren Mischungen einsetzt.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Träger für die Katalysatoren ein Aluminiumoxid verwendet, das zu mindestens 20 % in Lithium-Aluminium-Spinell umgewandelt worden ist.
- 4. Verfahren nach Anspruch 1 3, dadurch gekennzeichnet,
 20 daß man den zu hydrierenden aromatischen Carbonsäureester mit einem Verdünnungsmittel im Verhältnis
 1 : 1 bis 1 : 100 verdünnt.
- 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Hydrierprodukt als Verdünnungsmittel ver25 wendet.

BAYER ARTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk Fr/AB

2 4. Mai 1978

Verfahren zur Herstellung von cycloaliphatischen Carbonsäureestern

Die vorliegende Erfindung betrifft ein vorzugsweise kontinuierliches Verfahren zur Hydrierung von aromatischen Carbonsäureestern zu den entsprechenden cycloaliphatischen Carbonsäureestern mithilfe eines in einem Festbett angeordneten Nickel-und/oder Ruthenium- und/oder Rhodium- und/oder Palladiumkatalysators, der auf einen Träger aufgebracht ist, welcher vorzugsweise zumindest teilweise aus Lithium-Aluminium-Spinell besteht.

Es ist bereits bekannt, Ester der verschiedenen isomeren Phthalsäuren zu den entsprechenden isomeren cycloaliphatischen Hexahydrophthalsäureestern zu hydrieren.
Dabei verwendet man ausschließlich die Suspensionskatalyse, d.h., der Katalysator wird in suspendierter Form
mit dem zu hydrierenden aromatischen Ester gemischt,
teilweise unter Zusatz eines Verdünnungsmittels.

In den meisten Fällen wird Nickel als Katalysator verwendet, so z. B. in der US-PS 2 070 770 und der DE-AS 1 154 096. In anderen Fällen benutzt man Ruthenium als Katalysator, wie beispielsweise in der US-PS 3 027 398 und der DE-OS 2 132 547. Gemäß den Beispielen der vorgenannten Schriften erfolgt die Hydrierung diskontinuierlich in oft recht langen Reaktionszeiten.

Der Nachteil der bisher beschriebenen Verfahren zur
Hydrierung von aromatischen Carbonsäureestern zu
den entsprechenden cycloaliphatischen Carbonsäureestern
besteht vor allem in der diskontinuierlichen Suspensionskatalyse. Das erfordert ein Eintragen des Katalysators in die Einsatzmischung und ein Abtrennen des
Katalysators von der Reaktionsmischung. Diese Abtrennung
des Katalysators ist bei den meist pyrophoren RaneyNickel-Katalysatoren nur unter Beachtung von Vorsichtsmaßnahmen möglich.

dierten Edelmetallkatalysatoren (Ru oder Rh) kommt
der wirtschaftliche Verlust durch die nicht quantitative
Rückgewinnung hinzu. Außerdem lassen sich erfahrungsgemäß einmal benutzte, suspendierte Edelmetallkatalysatoren nur in begrenztem Maße in den Hydrierprozeß zurückführen. Die beschriebenen Nachteile des notwendigen Katalysatorein- und -austrags sind nicht
nur auf die diskontinuierliche Sumpfphasehydrierung
beschränkt, sondern treten auch bei kontinuierlicher
Handhabung des Verfahrens auf.

Ein weiterer Nachteil ist der oft beachtliche Zeitaufwand bei der Sumpfphasehydrierung von aromatischen
Carbonsäureestern. So werden z.B. in J.Amer. chem.
Soc. 82 (1960) 2547 - 53: 3 - 4 h und gemäß J. prakt.
Chemie 29 (1965) 235 - 36 sogar 16 h für die Hydrierung benötigt. In den meisten der beschriebenen
Hydrierverfahren wird der zu hydrierende aromatische
Ester in Verdünnung mit einem Fremdlösungsmittel
(Methanol, Äthanol, Dioxan) hydriert. Von Nachteil
dabei ist die erforderliche anschließende destillative
Abtrennung des Lösungsmittels.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Hydrierung von aromatischen Carbonsäureestern zu den entsprechenden cycloaliphatischen 15 Carbonsäureestern aufzufinden, das -kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt - erlaubt, hohe Raum-Zeit-Ausbeute zu erzielen und das auf die Abtrennung suspendierten Katalysators verzichtet. Das Verfahren sollte einen hohen Grad an Wirtschaft-20 lichkeit erbringen sowie einfach und problemlos durchführbar sein. So sollte das Arbeiten mit pyrophoren Katalysatoren und Katalysatorverluste vermieden werden, und die Menge an Edelmetallkatalysator niedrig gehalten werden können sowie der Katalysator seine Wirksamkeit 25 ohne besondere Aktivierung über längere Zeiträume behalten. Natürlich sollte das Hydrierprodukt auch eine möglichst hohe Reinheit aufweisen.

Die Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß ausgewählte Katalysatoren eingesetzt werden und die Hydrierung

Le A 18 861

5

in der Riesel-, Flut- oder Gasphase über in einem Festbett angeordneten Ni- und/oder Ru- und/oder Rh- und/oder
Pd-Katalysator, der auf einem Träger aufgebracht
ist, durchgeführt wird. Optimale Resultate werden
bei der kontinuierlichen Hydrierung erreicht, wobei
Ru-, Rh- oder Pd-, insbesondere aber Pd-Katalysatoren,aufbracht auf einen Träger aus mindestens 20 % LithiumAluminium-Spinell (Li Al₅0₈), eingesetzt werden und
der zu hydrierende Carbonsäureester mit dem hydrierten
Endprodukt verdünnt wird.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur katalytischen Hydrierung von aromatischen Carbonsäureestern zu den entsprechenden cycloaliphatischen Carbonsäureestern in der Riesel-, Flut- oder Gasphase, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens einen, auf Trägern aufgebrachten Katalysator aus der Reihe Nickel, Ruthenium, Rhodium oder Palladium einsetzt, den auf Trägern aufgebrachten Katalysator im Festbett anordnet und in der Riesel- oder Flutphase bei Temperaturen von 70°C bis 250°C und Drücken von 30 bar bis 200 bar bzw. 70°C bis 250°C und 1 bar bis 10 bar in der Gasphase hydriert.

Als aromatische Carbonsäureester können die Ester von aromatischen Mono-, Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren eingesetzt werden. Der Aromatenteil kann ein- und mehrcyclisch sein, wobei der aromatische Ring auch Alkylreste mit 1-4 C-Atomen enthalten kann.

5

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren angewandt für die Kernhydrierung von Estern der Benzoesäure, o-, m-, p-Toluylsäure, o-Pththalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Homophthalsäure. Als Alkoholkomponente der Ester der aromatischen Carbonsäuren eignen sich Alkohole von C₁ bis C₈, bevorzugt Methanol und Äthanol.

Die Ester der aromatischen Carbonsäuren können in unverdünnter Form oder unter Zusatz eines Verdünnungsmittels wie übliche Fremdlösungsmittel oder das bei der Hydrierung anfallende Endprodukt kernhydriert werden. Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, den als Reaktionsprodukt anfallenden cycloaliphatischen Ester als Verdünnungsmittel einzusetzen. Dabei kann ein Teil des Hydrierproduktes direkt wieder zum Verdünnen der Einsatzverbindung zurückgepumpt werden.

Bei Verwendung eines Verdünnungsmittels kann das Gewichtsverhältnis von zu hydrierender Komponente zum Verdünnungsmittel 1:1 bis 1:100, bevorzugt 1:5 bis 1:30 betragen.

Als Hydriergase können Wasserstoff oder Wasserstoff enthaltende Gase verwendet werden, wobei enthaltene Katalysatorgifte vorher zu entfernen sind. Nach der Reaktion kann ein kleiner Anteil des Restgases entspannt werden, um die Anreicherung von Inertgasen zu vermeiden.

Die Hydrierung in der flüssigen Phase wird bei Drucken oberhalb von 30 bar durchgeführt; im allgemeinen werden Drucke von 50 bis 200 bar, vorzugsweise von 80 bis 150 bar

5

10

15

20

angewendet. Bei der Gasphasenhydrierung werden Drucke von 1 bis 10 bar angewendet, vorzugsweise wird jedoch in der Nähe des Atmosphärendruckes gearbeitet.

Die Temperaturen für die Hydrierung der aromatischen Carbonsäureester sollten 70 bis 250°C betragen, bevorzugt wird ein Temperaturbereich von 120 bis 180°C.

Als Katalysatoren sind die Metalle aus der Reihe Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium geeignet. Bevorzugt werden Ruthenium, Rhodium oder Palladium, insbesondere Palladium. Es können auch Kombinationen der vorgenannten Metalle eingesetzt werden.

Die Katalysatoren sind mit einem Gehalt von 0,1 bis 5 Gew.-% auf Katalysatorträger aufgebracht. Als Katalysatorträger eignen sich alle herkömmlichen Träger,

15 beispielsweise Aluminiumoxid und Kieselsäure. Besonders ist Aluminiumoxid, das zu mindestens 20 % in Lithium-Aluminium-Spinell umgewandelt worden ist, geeignet, wobei ein Träger mit einem Gehalt von 70 - 100 % Lithium-Aluminium-Spinell die besten Ergebnisse liefert. Der Katalysatorträger kann als Zylinder, Extrudat, Pellet oder stückig eingesetzt werden, bevorzugt ist jedoch die Kugelform (Durchmesser ca. 1 bis 8 mm).

Der im Festbett angeordnete Katalysator kann in einen Schachtofen eingefüllt sein, wegen der besseren Wärmeabfuhr ist es jedoch vorteilhaft, den Katalysator in einen Rohrbündelreaktor einzufüllen, wobei um die Rohre ein Wärmeabfuhrmedium geleitet wird.

Die Durchführung der Hydrierung kann in der Gas-, Rieseloder Flutphase erfolgen. Bevorzugt wird in der Rieseloder Flutphase, insbesondere in der Rieselphase hydriert. Bei der Gasphasehydrierung wird die zu hy-5 drierende Verbindung durch das Hydriergas verdampft, das Hydrierprodukt aus dem Reaktionsgas abgeschieden; ein Teil des Abgases kann in den Hydrierprozeß als Kreisgas zurückgeführt werden. Erfolgt die Hydrierung in der Rieselphase, so rieselt das zu hy-10 drierende Produkt im Reaktor von oben nach unten über den Katalysator, der sich in einer Wasserstoffatmosphäre befindet; der Wasserstoff kann von oben oder von unten in den Reaktor eingeführt werden. Einen Teil des Abgases entspannt man nach Abtrennung des flüssigen 15 Produktes ins Freie. Führt man die Hydrierung in der Flutphase durch, so durchströmen Einsatzprodukt und Wasserstoff, meist in gelöster Form, das Katalysatorbett von unten nach oben.

Die Raum-Zeit-Ausbeute kann 0,1 bis 2 kg an cycloaliphatischem Ester pro Liter Katalysator und Stunde betragen, vorzugsweise unter 1 kg / l x h.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Bevorzugt wird die kontinuierliche Verfahrensweise.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Produkte können als Weichmacher für Kunststoffe sowie als Zwischenprodukte für die Herstellung von Ausgangsstoffen für Epoxidverbindungen eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert. Die angegebenen
Prozentgehalte beziehen sich auf das Gewicht, sofern
nicht anders vermerkt.

Beschreibung der Hydrierapparatur

Als Reaktor diente ein 4 bzw. 6 m langes Rohr mit einer lichten Weite von 24 mm. Das Reaktionsrohr (Reaktor) war mit einem Doppelmantel versehen, welcher mit 10 Dampf geheizt und mit Kondensat gekühlt werden konnte. Der Katalysator war in dem Reaktionsrohr fest angeordnet. Über den Katalysator wurde im Falle der Rieselphasehydrierung das zu hydrierende Einsatzprodukt, in den meisten Fällen verdünnt mit rückgeführtem Hydrier-15 produkt, von oben aufgegeben. Am unteren Ende des Reaktors befand sich ein Abscheider, in dem das flüssige Reaktionsprodukt vom Restgas abgeschieden wurde. Meist wurde ein Teil des Reaktionsproduktes zum Einsatz zurückgepumpt, das restliche Reaktionsprodukt wurde ins Freie entspannt. 20 Der Wasserstoff wurde gemeinsam mit dem flüssigen Einsatzprodukt am oberen Ende des Reaktors unter Druck aufgegeben, während aus dem unter dem Reaktor befindlichen Abscheider eine kleine Menge von durchweg 10 % des theoret. benötigten Wasserstoffgases als Abgas entspannt wurde.

25 Bei der Durchführung der <u>Hydrierung in der Flutphase</u> wurde der gleiche Reaktor benutzt wie bei der Rieselphasehy-drierung. Wasserstoff und zu hydrierende Komponente

- 8 -

(meist verdünnt mit dem Hydrierprodukt als Verdünnungsmittel) wurden am unteren Ende des Reaktors unter Druck eingeführt. Am oberen Ende des Reaktors befand sich der Abscheider zur Trennung von Gas- und Flüssigphase, aus dem wie bei dem Abscheider der Rieselphase die Produkte entspannt wurden.

Wurde die Hydrierung in der Gasphase durchgeführt, so geschah dies im gleichen Reaktor, wie er bei der Rieseloder Flutphasehydrierung benutzt wurde. Die zu hy-10 drierende Komponente wurde - verdünnt oder meist unverdünnt in einem Verdampfer (Blasensäule oder Fallfilmverdampfer) mit einem Überschuß an Wasserstoff verdampft. Das Gasgemisch durchströmte den Reaktor von unten nach oben. Nach Verlassen des Reaktors 15 wurde das Reaktionsprodukt aus dem Abgasstrom durch Quenchung mit schon kondensiertem Hydrierprodukt in die flüssige Form überund/oder Tiefkühlung geführt. Das Abgas wurde entspannt, es kann aber auch als Kreisgas zum Verdampfer zurückgeführt werden.

20 Katalysatoren

5

Als Katalysatoren wurden Nickel. Ruthenium, Rhodium und Palladium oder deren Kombinationen eingesetzt, die auf Lithium-Aluminium-Spinell als Katalysatorträger aufgebracht worden waren.

Die Herstellung des Katalysator-Trägers sei beispielhaft geschildert: 2,86 Liter kugelförmiges X-Aluminiumoxid mit 1-3 mm bzw. 4-6 mm Durchmesser und einer inneren Oberfläche von ca. 250 m²/g wurden mit 1 Liter wäßriger Lösung bei 30°C getränkt, in die nacheinander 296 g Ameisensäure und 233 g 54%ige wäßrige Lithiumhydroxidlösung gegeben worden waren. Das getränkte Aluminiumoxid wurde bei 150°C im Vakuum getrocknet, mit der gleichen Lösung nochmals getränkt und wieder bei 150°C im Vakuum getrocknet. Der Träger wurde anschließend 6 Std. bei 1050°C zum Lithium-Aluminium-Spinell geglüht, was durch eine Röntgenaufnahme bestätigt wurde (60 % Spinell). Der fertige Träger hatte eine innere Oberfläche von ca. 30 m²/g und eine mittlere Porenweite von ca. 700 Å.

Das Aufbringen der (Edel)Metalle erfolgte in der herkömmlichen Art durch Tränken des Trägers mit der wäßrigen
Metallsalzlösung, Reduktion des Metallsalzes, Auswaschen der Anionen und Trocknen. Auf diese Weise wurden
die folgenden Träger-Katalysatoren mit den angegebenen
Metallgehalten hergestellt:

20	Katalysator- Nr.	% (Edel)Metall	Katalysator- Nr.	8	(Edel)	Metall
	1	1 % Ru	5	0,5	% Ru	0,5 % Pd
	2	1 % Rh	6	0,5	% Rh	0,5 % Pd
	3	1 % Pd	7	0,3	% Ru	0,3 % Rh
	4	0,5 % Ru 0,5 % Rh		0,3	% Pd	
25		ı	8	5	% Ni	

5

Durchführung der Hydrierung

5

Der Reaktor wurde mit 3 l des Katalysators gefüllt. Es wurde so viel der zu hydrierenden Komponente eingesetzt, daß die Raum-Zeit-Ausbeute zwischen 0,1 - 2 kg betrug. Im einzelnen betrug die Raum-Zeit-Ausbeute bei den in der folgenden Tabelle aufgeführten Versuchen:

Die Verdünnung des Einsatzproduktes mit dem Hydrierprodukt betrug bei:

15	Versuch 1	= 1 : 100
	Versuch 2 - 5	= 1 : 30
	Versuch 6 - 11	= 1 : 15
•	Versuch 12 - 18	= 1 : 10
	Versuch 19	= 1 : 1

Die Hydrierung erfolgte bei den Versuchen 1 und 3 in der Gasphase, bei den Versuchen 13, 16 und 18 in der Flutphase, bei allen anderen in der Rieselphase.

Hydrierbeispiele

den entsprechenden cycloaliphatischen Estern sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Die Beispiele für die Hydrierung der verschiedenen aromatischen Carbonsäureester zu

Versachs-	Finsatzorodukt	Hydrierorodukt	Katalvsator-	Temp.	Druck	&Ausbeute	Siedeomkt des
Nr.			Nr. Oc bar	ပ	bar		
-	Benzoesäure- methylester	Hexahydrobenzoe- säuremethylester	80	120	ß	66	182–83 ⁰ C/750
7	Benzoesäure- isopropylester	Hexahydrobenzoe- säureisopropylester	m	93	8	98,4	76 - 77 ⁰ C/12
ю	Benzoesäure- äthylester	Hexahydrobenzoe- säureäthylester	9	120	ß	66	199–200 ⁰ C/750
4	Benzoesäure- propylester	Hexahydrobenzoe- säurepropylester	4	120	ß	6,86	216 ⁰ C/750
ري د	Benzoesäure- isoamylester	Hexahydrobenzoe- säureisoanylester	r.	140	ß	7,86	258 [°] C/750
9	o-Toluylsäure- methylester	Hexahydro-o-toluyl säuremethylester	4	120	2	66	189 [°] C/760
7	o-Toluylsäure- äthylester	Hezahydro-o-toluyl- säureäthylester	9	130	9	66	204°c/750
&	m-Toluylsäure- äthylester	Hexahydro-m-toluyl- säureäthylester	ហ	130	8	98,4	210 [°] C/760
6	m-Toluylsäure- methylester	Hexahydro-m-toluyl- säuremethylester	m •	140	2	98'6	196–97/750

	8		•••			14		•			
	s zdukt			0		- 25	-				2823165
	% Ausbeute Siedepunkt des der Theorie Hydrierungsproduktes C/mm Hg	198 ^O C/750	209 ⁰ C/750	143–45 ⁰ C/20	276 ^O C/760	128 ⁰ /20	143°C/20	140 [°] C/20	290°C/760	150 ⁰ C/20	110 [°] C/1
	% Ausbeute der Theorie	7,86	98,5	9,76	97,8	66	66	66	8'86	8,76	5'86
	Druck bar	20	75	2	8	8	8	8	8	8	8
	Temp.	145	55	91	91	140	140	35	91	180	98
	Katalysator- Nr.	2	-	7	ς.	~	4	-	7	-	-
	Hydrierprodukt	Hexahydro-p-toluyl- säurenethylester	Hexahydro-p-toluyl-säureäthylester	Hexalydrohomophthal-säuredimethylester	Hexahydrohomophthal- säurediäthylester	Hexahydrophthal— säuredimethylester	Hexahydrophthal- säuredläthylester	Hexahydroisophthal- säuredimethylester	Hezahydroisophthal— säurediäthylester	Hexahydroterephthal- säuredimethylester	Hexahydroterephthal- säurediäthyester
bn	Einsatzprodukt	p-Toluylsäure- methylester	p-Toluylsäure- äthylester	Homophthalsäure- dimethylester	Homophthalsäure- diäthylester	o-Phthalsäure- dimethylester	o-Phthalsäure- diäthylester	Isophthalsäure- dimethylester	Isophthalsäure- diäthylester	Terephthalsäure- dimethylester	Terephthalsäure- diäthylester
rorrseczung	Versuchs- Nr.	10	=	12	.	14	15	16	11	18	91